

学校编码: 10384
学号: 20520111151577

分类号_____密级_____
UDC_____

廈門大學

硕 士 学 位 论 文

GKS-EDA 方法的应用研究

The Applications of the GKS-EDA Method

蒋 振

指导教师姓名: 苏培峰 副教授

吴 玮 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要	V
Abstract.....	VII
第一章 绪论	1
1.1 分子间相互作用	1
1.2 能量分解方法	2
1.3 本文的主要工作	5
参考文献	6
第二章 GKS-EDA 方法	8
2.1 GKS-EDA 方法	8
2.1.1 DFT 方法的简介	9
2.2.2 气相下的 GKS-EDA 方法	10
2.2.3 液相下的 GKS-EDA 方法	16
2.2 GKS-EDA 方法与 LMO-EDA 方法的比较.....	18
2.3 小结	19
参考文献	20
第三章 密度泛函的 GKS-EDA 研究	24
3.1 计算细节	24
3.2 结果与讨论	26
3.2.1 二聚水 ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$) 体系	26
3.2.2 T 型二聚苯 ($\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$) 体系.....	28
3.2.3 $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{F}_2$ 体系	29
3.2.4 Ar_2^+ 体系.....	32
3.2.5 天青蛋白的活性中心 (PDB :1e5y)	34
3.3 小结	36
参考文献	38

第四章 Porphyrin-Fe²⁺体系的 GKS-EDA 研究	40
4.1 Porphyrin-Fe ²⁺ 体系的研究背景	40
4.2 工作细节	44
4.3 电子组态与结构优化	45
4.3.1 电子组态的确定	45
4.3.2 体系间稳定构型的比较	51
4.4 GKS-EDA 方法对各体系能量计算	55
4.4.1 气相下各体系的 GKS-EDA 数值	55
4.4.2 血液环境下各体系的 GKS-EDA 数值	62
4.5 小结	66
参考文献	67
已发表论文	71
致谢	72

TABLE OF CONTENTS

Abstract in Chinese	V
Abstract	VII
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Intermolecular Interactions	1
1.2 Energy Decomposition Methods.....	2
1.3 The Work of Thesis	5
References	6
Chapter 2 An Introduction to GKS-EDA	8
2.1 GKS-EDA	8
2.1.1 An Brief Introduction of DFT	9
2.2.2 GKS-EDA Scheme in the Gas Phase	10
2.2.3 GKS-EDA Scheme in Solution	16
2.2 The Difference between GKS-EDA and LMO-EDA	18
2.3 Summary	19
References	20
Chapter 3 The GKS-EDA Research on DFT Functionals	24
3.1 Computational Details	24
3.2 Results and Discussion	26
3.2.1 Water Dimer	26
3.2.2 T-shape Benzene Dimer	28
3.2.3 C ₂ H ₄ ...F ₂ Complex	29
3.2.4 Symmetric Radical Cation Ar ₂ ⁺	30
3.2.5 Active Site of Azurin (PDB :1e5y)	34
3.3 Summary	36
References	38

Chapter 4 The GKS-EDA Research on the Porphyrin-Fe²⁺40
4.1 Research Progress	40
4.2 Computational Details	44
4.3 Electronic Configuration and Optimization.....	45
4.3.1 Electronic Configuration.....	45
4.3.2 Structure Comparison	51
4.4 Binding Energy Calculated by GKS-EDA	55
4.4.1 Binding Energy in the Gas Phase.....	55
4.4.2 Binding Energy in the Blood	62
4.5 Summary	66
References.....	67
List of Publications	71
Acknowledgments	72

摘 要

分子间相互作用对于理解物质的结构和性质, 化学反应过程的机理和趋势都有着至关重要的作用, 因此受到实验化学家和理论化学家的广泛关注。在理论化学方面, 用于研究各种相互作用的理论方法已经被大量开发和使用, 其中能量分解分析 (EDA) 方法是一种被广泛使用的方法。本文将应用一种基于 Generalized Kohn-Sham 理论和 LMO-EDA 方法发展起来的新型能量分解方法: GKS-EDA。此 GKS-EDA 方法将相互作用能分解为具有物理意义的不同部分: 静电、排斥、极化、交换、色散、DFT 相关能, 通过该能量分解方法, 我们可以对相互作用能 (键能) 有更加直观深入地了解, 而本文对此 GKS-EDA 方法的应用研究主要从如下两方面进行:

1. 对密度泛函的 GKS-EDA 研究

本节中, 我们将使用 GKS-EDA 方法对各种分子间相互作用 (氢键、范德华作用、离子间相互作用、电荷转移络合物、金属与配体间相互作用等) 在气相、液相 (含水和蛋白质环境) 下的特性进行广泛地研究。计算过程中, 对不同体系, 通过使用不同类型的泛函进行计算对比, 来评估不同泛函在表征各类型相互作用时的差异性。并且, 在计算苯二聚体时, 通过引入不同基组, 来比较采用不同基组对能量分解计算时的影响, 在计算 $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{F}_2$ 时, 通过电荷密度差分图的使用来分析不同泛函对于电荷转移络合物计算时, ΔE^{pol} 项会出现正负两种具有不同物理意义数值的原因。同时, 通过 PCM 项的引入, 将计算得到的气相和液相的数值对比, 发现了溶剂对不同相互作用影响的特点: 溶剂环境对于氢键、范德华相互作用的影响微弱; 对离子相互作用有一定的影响; 金属离子配位键受到溶剂的影响远比氢键、范德华相互作用受到的影响要大。

2. Porphyrin- Fe^{2+} 体系的 GKS-EDA 研究

Porphyrin- Fe^{2+} 体系是人体呼吸机制中的血红素的核心部分。由于其非常重要的生命意义, 在医药、生物、化学领域, 该铁卟啉配合物一直是科研热点体系。在本章节, 我们首先对现阶段铁卟啉体系的研究进展做出简要介绍。随后结合研

究背景和计算数据对铁卟啉体系自身及其与 CO 或 O₂ 结合时的体系电子组态进行分析确定。其次，通过结构优化比较它们稳定构型上的差异。最后，我们将利用 GKS-EDA 的方法，分别模拟在气相和血液环境下，铁卟啉体系与 CO, O₂ 结合能的数值大小，并根据 GKS-EDA 计算得到的能量分项，分析产生结合能差异的原因；随后在卟啉环平面下方引入配体 NH₃ 成六配位体系，设置介电常数为血液值，以模拟真实的血红素的体系，据此得出配体引入对 CO 和 O₂ 与铁卟啉的结合能的不同变化趋势。

关键词：GKS-EDA，分子间相互作用，密度泛函，铁卟啉

Abstract

Intermolecular binding energy plays a crucial role in understanding the structures and properties of materials, mechanisms and trends in the chemical reaction process. Therefore, many experimental and theoretical chemists pay attention to this subject. Theoretical chemistry used to study the interaction of various theoretical methods, which have been widely developed and used. Nowadays, the energy decomposition analysis (EDA) method is a widely used method. Actually, the decomposition energy (GKS-EDA) is a decomposition method based on the generalized Kohn-Sham (GKS) and the localized molecular orbital energy decomposition analysis (LMO-EDA) scheme. By the GKS-EDA method, the interaction can be decomposed into different parts: ΔE^{ele} (electrostatic), ΔE^{ex} (exchange), ΔE^{rep} (repulsion), ΔE^{pol} (polarization), ΔE^{corr} (GKS correlation energy) and ΔE^{disp} (dispersion), which correspond to some common interaction described in classical chemistry. Decomposed by the GKS-EDA method, we can have a more intuitive understanding of the molecular interaction. In addition, it will be easy to analyze key attribute interaction energy. This paper will introduce the following applications:

Part 1. The application of GKS-EDA on the DFT Functionals

In this section, the GKS-EDA methods will be used to calculate the various molecular interactions (hydrogen bonding, van der Waals, ionic interactions, charge transfer, the metal and ligand interactions, etc.). which will be calculated in the gas phase or liquid solution (water and protein environment). During the calculation process, the use of different types of functional are listed to evaluate the difference for different functional characterization in various interactions. Then, during the calculation of benzene dimer, the effects are compared by introducing different basis sets. During the calculation of $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{F}_2$, the electron density difference maps (EDDMs) are employed to analyze the different appearance of different functional in calculating the ΔE^{pol} . At last, by introducing the PCM model, the calculated values

under the gas and liquid phases, shows the different characteristics on the various interaction: in most of cases, the change of desolvation energy is the main factor for the variation of total interaction energy from gas phase to various solvated environments, except hydrogen bonding and van der Waals interactions.

Part 2. The application of GKS-EDA on the Porphyrin-Fe²⁺ System

Porphyrin-Fe²⁺ system is the central part of hemoglobin, which plays an important role in the human respiratory system. Because of its crucial meaning for life, the Porphyrin-Fe²⁺ system has been a research hotspot system in the pharmaceutical, biotechnology, chemical field. In this section, we will use the GKS-EDA method to calculate the basic structural parameters, the electronic arrangement, the binding energy and combination with the inorganic small molecules of CO and O₂ in the gas phase environment. Then, Constitute hexacoordination system by introducing the NH₃ ligand, to assess the impact of NH₃ ligands for systems' binding energy. Finally, GKS-EDA is used to simulate the blood environment. When the NH₃ ligand is added into the six coordination system the iron porphyrin system, the binding energy of porphyrin and CO, O₂ has different trends.

Keywords: GKS-EDA, Intermolecular Interactions, DFT, Porphyrin-Fe²⁺

第一章 绪论

1.1 分子间相互作用

分子间相互作用主要包括氢键、范德华作用、色散作用（诱导偶极与诱导偶极相互作用）、离子与偶极、离子与诱导偶极、偶极与偶极、偶极与诱导偶极等相互作用。分子间相互作用对化学反应、化合物的结构和性质有着举足轻重的作用。如 DNA 的空间构型^[1]、蛋白质三维结构和空间折叠、酶的催化活性、超分子化学、液体粘度、沸点、表面张力、饱和蒸汽压等都与分子间相互作用力息息相关^[2]。分子间相互作用的研究对于推动新型药物设计、超分子化学、分子自组装、新材料的合成、晶体合成的发展有着重要的意义^[3-6]。

20 世纪初，科学家就开始对氢键进行研究，并从实验中证实了氢键的存在和对物质性质的影响。1939 年 Pauling 在《化学键的本质》一书中详细阐述了氢键的特性^[7]。1953 年 James D. Watson 和 Francis Crick 发现的 DNA 的双螺旋结构^[1]，氢键在其中起着举足轻重的作用，随着化学和生命科学的高速发展，科学家越来越关注分子间相互作用的影响，研究氢键和其它分子间相互作用的学术论文几十年来持续增长。

随着近代量子力学的不断发展完善，对原子分子结构的深入研究，为化学家深入研究分子间相互作用的本质开辟了一条全新的道路。理论化学家开始利用量子力学的基本原理深入地探究各种化学现象的本质。

理论方法开始被广泛应用于研究各种分子间相互作用，帮助人们从电子结构的水平掌握分子间相互作用的特点与本质，化学反应机理等，从而对分子的结构、性质进行一定的预测，辅助甚至指导化学实验以及帮助设计新型药物、材料等。

研究分子间相互作用的常用理论方法包括基于超分子的能量分解（Energy Decomposition Analysis, EDA）方法和微扰方法，微扰方法的典型代表是对称性匹配微扰方法（Symmetry-Adapted Perturbation Theory, SAPT）^[8-15]，SAPT 方法数学推导严谨，在体系对称性匹配波函数的基础上，利用微扰方法将相互作用逐级展开为有物理意义的作用项。该方法广泛应用于弱相互作用中。

1.2 能量分解方法

能量分解 (Energy Decomposition Analysis, EDA) 是一种研究分子间相互作用的一种有效方法, 它将总相互作用能分解不同的部分, 如静电、极化、电荷转移、色散等等。通过这些能量分项可以更加直观、清晰地了解各种相互作用的本质以及周围环境对相互作用的影响。能量分解方法的这些特点使得它在传统的化学概念与量子力学之间建立起了一架桥梁^[16]。

自上世纪 70 年代 Kitaura-Morokuma 能量分解^[17,18]方法提出后, 经过几十年的发展, EDA 方法不断完善, 发展出了多种能量分解方法, 依据不同能量的物理意义, 将总相互作用能分为不同的部分。不同的方法对于能量分项的划分也不尽相同。通常总相互作用能被分为静电、交换-排斥、极化和电荷转移等项。常见的能量分解方法包括收缩空间轨道变分 (Constrained Space Orbital Variation)^[19], 减小变分空间分析 (Reduced Variational Space Analysis)^[20,21]和绝对定域分子轨道 (Absolutely Localized Molecular Orbital) EDA^[22], 另外能量分解方法可以结合自然轨道方法 (Natural Bond Orbital, NBO)^[23,24]和原子在分子中 (Atoms In Molecules, AIM)^[25-27]共同探讨各种问题, 扩大应用范围。

下面我们将介绍四种具有代表性的能量分解方法:

Kitaura-Morokuma 能量分解方法

应用最为广泛的能量分解分析方法最初是由 Kitaura, Morokuma 等在上世纪 70 年代时研究氢键相互作用等时所提出^[17,18], 他们将 Hartree-Fock 级别计算得到的总相互作用能分为五个部分:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{es}} + \Delta E_{\text{pol}} + \Delta E_{\text{ct}} + \Delta E_{\text{ex}} + \Delta E_{\text{mix}} \quad (1.1)$$

其中: ΔE_{int} 为两个单体间的总相互作用能; ΔE_{es} 为经典的静电相互作用能; ΔE_{pol} 主要代表诱导偶极间的相互作用; ΔE_{ct} 为一个单体中占据轨道上的电子离域到另一分子的空轨道上的电荷转移 (离域) 作用, ΔE_{ex} 主要是 Pauli 排斥能。 ΔE_{mix} 为一个残留项。KM 能量分解方法被广泛应用于研究氢键、配体相互作用, 以及分子内相互作用。

Kitaura-Morokuma (KM) 方法是第一种能量分解分析方法, 它为研究各种

相互作用的本质, 化学反应机理等开辟了一个新的方向, 提供了一个全新的视角。由于 KM 能量分解方法是建立在 HF 级别, 所以计算精度稍有欠缺, 而且它只适用于闭壳层体系, 在计算过程中亦没有考虑基组重叠误差 (BSSE) 的影响。在量子化学计算软件包 ADF^[28]中, 已经将 KM 能量分解分析方法推广到了 Kohn-Sham 密度泛函级别。

自然轨道能量分解方法

1994 年 Glendening 等开发了 Hartree-Fock 级别下基于自然键轨道 (Natural Bond Orbitals, NBO) 方法的能量分解分析方法——自然能量分解分析^[29] (Natural Energy Decomposition Analysis, NEDA)。自然能量分解分析方法将总相互作用能分解为:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{ct}} + \Delta E_{\text{es}} + \Delta E_{\text{def}} + \Delta E_{\text{bsse}} \quad (1.2)$$

其中 ΔE_{ct} 表示电荷转移作用; ΔE_{es} 表示静电相互作用能; ΔE_{def} 为单体到超分子后波函数变形的影响; ΔE_{bsse} 为基组重叠误差 (BSSE) 校正项。

由于自然能量分解分析方法以自然轨道方法为基础, 所以除了可以给出能量分解的信息外, 还从自然轨道分析中得到可以得到成键、自然电子密度等信息。

块定域波函数能量分解方法

2000 年 Yirong Mo 等提出了基于块定域波函数 (Block Localized Wavefunction, BLW) 的能量分解方法——块定域波函数能量分解方法 (BLW-ED)^[30-32], BLW-ED 中将相互作用能分解为静电、交换排斥、极化和电荷转移四项:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{ex}} + \Delta E_{\text{pol}} + \Delta E_{\text{ct}} \quad (1.3)$$

其中: ΔE_{elec} 为经典的静电相互作用; ΔE_{ex} 为 Pauli 排斥作用; ΔE_{pol} 为电荷重排等弛豫作用; ΔE_{ct} 为电荷转移作用能。

块定域化波函数 (BLW) 方法将体系的基函数和电子分割为 N 个块, 块内轨道是相互正交的, 而块与块之间的轨道是非正交的。BLW-ED 方法将两个单体的波函数在非正交的情况下进行了完全优化, 这样 BLW 块与块之间即没有电荷转移作用。所以块定域波函数能量分解方法在分析极化能和电荷转移作用具有天然的优势。

定域化分子轨道能量分解方法

定域分子轨道能量分解分析 (Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis, LMO-EDA)方法是 Peifeng Su 和 Hui Li 在 2009 年发展的一种新能量分解方法^[33], LMO-EDA 将总相互作用能分为具有物理意义的五部分: 静电、交换、排斥、极化和色散相互作用。总相互作用能表示为:

$$\Delta E = \Delta E_{eles} + \Delta E_{ex} + \Delta E_{rep} + \Delta E_{pol} + \Delta E_{disp} \quad (1.4)$$

其中: ΔE_{eles} 表示单体间的静电相互作用能; ΔE_{ex} 表示单体间轨道交换相互作用能; ΔE_{rep} 表示单体间轨道排斥相互作用能; ΔE_{pol} 表示极化相互作用能, 它包含极化作用, 电荷转移效应以及一些其它项 (类似于 Kitaura-Morokuma EDA) 的贡献; ΔE_{dis} 为后自洽场方法 (MP2, DFT, CCSD(T)) 计算得到的总能量与 HF 方法总能量之差。对多个单体静电、交换和排斥相互作用具有加和性。

2012 年 Su 等人在 LMO-EDA^[33]的基础上引入了溶剂化效应, 开发了适用于溶液环境下的能量分解分析方法—EDA-PCM (Energy Decomposition Analysis – Polarized Continue Model) ^[34], EDA-PCM 可以计算分析溶液中和界面环境下分子间 (内) 相互作用能, 其将总相互作用能分为:

$$\Delta G^{TOT} = \Delta G_{HF}^{TOT} + \Delta G^{disp} \quad (1.5)$$

$$\Delta G_{HF}^{TOT} = \Delta G^{ele} + \Delta G^{ex} + \Delta G^{rep} + \Delta G^{pol} + \Delta G^{desol} \quad (1.6)$$

其中: ΔG^{TOT} 为总的相互作用能; ΔG_{HF}^{TOT} 为 Hartree-Fock 级别下的单体间的总相互作用能; ΔG^{disp} , ΔG^{ele} , ΔG^{ex} , ΔG^{rep} , ΔG^{pol} 与 LMO-EDA 中意义一样; ΔG^{desol} 为溶剂化能, 反映了溶剂化效应对总相互作用能的影响。

EDA-PCM 具有 LMO-EDA 的所有功能, 且可以计算分析溶液环境下的相互作用能, 用于探讨溶剂效应对分子间 (内) 相互作用的影响。另外 EDA-PCM 不仅可以计算分析均相溶液条件下的作用, 还可以分析计算非均相环境 (溶液界面处) 相互作用^[35,36]。

能量分解方法现已被广泛应用于研究各种相互作用 (氢键、范德华作用、离子间相互作用、配位相互作用等) ^[37-40], 解释经典化学现象的本质 (如乙烷旋转

能垒)^[41], 化学反应机理等。随着理论方法的发展和计算机硬件性能的提高, DFT 级别和考虑电子组态的能量分解方法越来越受到关注^[42-45]。适用于复杂环境(溶液、非均相界面)和后自洽场级别的能量分解方法将成为一种发展趋势。因此, Peifeng Su 等人, 在 2009 年的 LMO-EDA 和 2012 年的 EDA-PCM 两方面工作的基础上, 结合 generalized Kohn-Sham 理论, 于 2014 年发展了一种新型能量分解方法: GKS-EDA。此方法, 可以适用于更多更新的密度泛函, 同时分解计算出能量数据也将更具有物理意义。对 GKS-EDA 这一新型能量分解方法, 将在下一章节做出详细介绍。

1.3 本文的主要工作

本文主要的研究工作分为以下几个部分:

第二章将详细介绍 GKSEDA 方法及其发展, 包括: (1) 首先提出 GKS-EDA 方法开发的出发点, 即解决 LMO-EDA 方法在计算过程中产生的问题。(2) GKS-EDA 的方法简介, 这一部分又将按其所适用的不同环境, 而主要分为两部分介绍: ①、GKS-EDA 方法在气相下的理论基础。②、GKS-EDA 方法在液相下的理论基础。

第三章主要介绍 GKS-EDA 方法的应用于各种类型的分子间相互作用力的计算分析。包括 GKS-EDA 对不同相互作用体系(氢键、范德华力、电荷转移效应、配位键等)的键能分析; 不同泛函对体系使用性的评估; 不同基组对计算数值的对比; 以及引入 PCM 时, 考虑溶剂化效应对体系结合能的影响。

第四章主要对极具生命意义的铁卟啉体系进行计算分析, 对不同环境(包括气相和血液环境)中, FeP 体系与无机小分子 CO 和 O₂ 结合时的基本结构参数、电子排布以及结合能的差异进行计算说明; 及通过引入 NH₃ 构成六配位体系, 计算配体引入对铁卟啉体系与无机小分子的结合能影响。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库